

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-196301

(43)公開日 平成7年(1995)8月1日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 3/40				
B 0 1 J 23/46	3 1 1 M			
35/04	A			

審査請求 未請求 請求項の数13 F D (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平6-315997
(22)出願日 平成6年(1994)11月28日
(31)優先権主張番号 9 3 2 0 3 3 3 1 . 9
(32)優先日 1993年11月29日
(33)優先権主張国 オランダ (NL)

(71)出願人 390023685
シェル・インターナショナル・リサーチ・マーチャツピイ・ベー・ウイ
SHELL INTERNATIONAL
E RESEARCH MAATSCHA
PPIJ BESLOTEN VENNO
OTSHAP
オランダ国 2596 エイチ・アール、ハーグ、カレル・ウアン・ピラントラーン 30
(74)代理人 弁理士 川原田 一穂

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 炭化水素の接触部分酸化方法

(57)【要約】

【目的】 炭化水素を接触部分酸化して、一酸化炭素と水素の混合物を製造する。

【構成】 炭化水素供給原料および酸素含有気体とからなる供給物と触媒とを反応区画において接触することからなり、該触媒が少なくとも1. 1のくねりを有し、かつ少なくとも cm^3 につき750の気孔を有する固定配列中に該反応区画で保持されている、炭化水素供給原料の接触部分酸化方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 炭化水素供給原料の接触部分酸化方法であつて、炭化水素供給原料と酸素含有気体とからなる供給物と触媒とを反応区画において接触することからなり、該触媒が少なくとも 1.1 のくねりを有し、かつ平方センチメートルについて少なくとも 750 の気孔を有する固定配列中に該反応区画で保持されている、該接触部分酸化方法。

【請求項 2】 炭化水素供給原料がメタン、天然ガス、随伴ガスまたは軽質炭化水素源からなることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 酸素含有気体が実質的に純粋な酸素であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 いずれか記載の方法。

【請求項 4】 供給物が炭化水素供給原料および酸素含有気体を、0.3~0.8、好ましくは 0.45~0.75、さらに好ましくは 0.45~0.65 の酸素対炭素の比率を与える量で含むことを特徴とする請求項 1~請求項 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】 供給物が触媒と 150 パールまで、好ましくは 2~125 パール、さらに好ましくは 2~100 パールの範囲の圧力で接触されることを特徴とする請求項 1~請求項 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】 供給物が触媒と 950~1300℃、好ましくは 1000~1200℃ の範囲の温度で接触されることを特徴とする請求項 1~請求項 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】 供給物が触媒と 20,000~100,000,000 Nl/l/hr、好ましくは 50,000~50,000,000 Nl/l/hr、さらに好ましくは 500,000~30,000,000 Nl/l/hr の範囲の気体時間空間速度で接触されることを特徴とする請求項 1~請求項 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】 触媒がロジウム、イリジウムまたはルテニウムから選ばれた金属を含むことを特徴とする請求項 1~請求項 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】 触媒が触媒粒子の固定床の形態でまたはセラミックフォームの形態で、さらに好ましくはセラミックフォームの形態で固定配列中に保持されることを特徴とする請求項 1~請求項 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】 触媒の固定配列が 1.1~約 10.0 の範囲、好ましくは 1.1~約 5.0 の範囲、さらに好ましくは 1.3~約 4.0 の範囲のくねりを有することを特徴とする請求項 1~請求項 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】 触媒の固定配列が平方センチメートルについて約 1000~約 15000 気孔、好ましくは平方センチメートルについて約 1250~約 10000 気

孔、さらに好ましくは平方センチメートルについて 3600 より多く~約 10000 気孔有することを特徴とする請求項 1~請求項 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】 固定配列が約 0.6~約 0.9 の範囲の気孔部分を有することを特徴とする請求項 1~請求項 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】 供給物が触媒と実質的に断熱条件のもとで接触されることを特徴とする請求項 1~請求項 12 のいずれか一項に記載の方法。

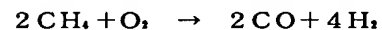
10 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、炭化水素の接触部分酸化方法、特にメタン、天然ガス、随伴ガスまたは他の軽質炭化水素源から一酸化炭素と水素との混合物を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 触媒の存在下、炭化水素例えばメタンまたは天然ガスの部分酸化は、合成ガスとして当該技術分野で公知である一酸化炭素と水素との混合物の製造のための魅力的な方法である。炭化水素の部分酸化は非常な発熱反応であり、そしてメタンが炭化水素である場合は、以下の反応によって行なわれる：



数多くのプロセス方法 (regimes) が接触部分酸化反応を実施するために当該技術分野において提案された。商業的規模での適用に最も適当な一つの方法は、供給原料気体を、例えば粒子の固定床またはモノリス (monolith) 構造のような固定配列 (fixed arrangement) に保有された触媒と接触させることである。文献には、固定床配列において広い範囲の触媒を使用する炭化水素、特にメタンの接触部分酸化が行なわれた実験の詳細を開示する数多くの資料がある。

30 【0003】 欧州特許出願公開第 0303438 号 (EP-A-0303438) 明細書は、炭化水素供給原料、酸素または酸素含有気体および任意に蒸気 of ガス状混合物が接触部分酸化区画に導入されて、そこに保持されている触媒と接触する、炭化水素供給原料の接触部分酸化方法を開示する。その方法において用いられる触媒は、広い範囲の触媒活性成分例えばパラジウム、白金、ロジウム、イリジウム、オスミウム、ルテニウム、ニッケル、クロム、コバルト、セリウム、ランタンおよびそれらの混合物、を含み得る。さらに、欧州特許出願公開第 0303438 号明細書においては、通常触媒活性であると考えられない物質、例えばきん青石、ムライト、ムライトアルミニウムチタネート、ジルコニアスピネルおよびアルミナのような耐火性酸化物もまた触媒として用い得ると述べられている。触媒は種々の形態、例えばそこを通して延長された流路を形成するためにパックされた波形金属板または金網であり得る。しかしながら、

欧州特許出願公開第0303438号明細書においては、成形ハネカムモノリスの形態の触媒の使用を好ましいとしている。これらのモノリスは、供給原料および生成ガスの流れの方向における構造を通して拡がる数多くの平行流路からなる。

【0004】欧州特許第0262947号(EP-B-0262947)明細書は、炭化水素と酸素との混合物が触媒の塊の中に注入される炭化水素の部分酸化による水素の発生方法を開示する。欧州特許第0262947号明細書に開示された触媒は、耐火性固体上に支持された白金およびクロム酸化物からなる。欧州特許第0262947号明細書に記載された支持体構造は、自動車または化学プラントからの排気を清浄することにおいて用いられる種類のハネカムモノリス支持体であって、好ましくは最大寸法1~4mm、例えば1.5mmを有する粒子からなる。

【0005】D. A. ヒックマン(D. A. Hickman)およびL. D. シュミット(L. D. Schmidt)は、白金またはロジウムのいずれかからなる触媒の存在下メタンの部分酸化の実験を行なった[「Ptモノリス上のメタンの直接酸化による合成ガスの形成(Synthesis Gas Formation by Direct Oxidation of Methane over Pt Monoliths)」, ジャーナル・オブ・キャタリシス(Journal of Catalysis) 138, 267-282, 1992]。部分酸化反応は実質的に大気圧で、そして600~1500K(337~1237℃)の範囲の温度で実施された。使用された触媒は、金属ガーゼ、金属被覆フォームモノリスおよび金属被覆成形モノリスの形態であった。金属ガーゼ触媒は、40メッシュ(インチにつき40ワイヤ)または80メッシュのいずれかのガーゼの1~10層からなつた。フォームモノリスは、アルファールミナからなりそして連続気泡、スポンジのような構造を有するものとして記載されている。使用されたサンプルは、インチにつき気孔(ppi)、30~50の各目多孔度を有した。成形モノリスは、400スクエアセル/in²を有し、かつ研究されたガス流速の条件のもと流路を通して層流を与える垂直かつ平行な流路からなるきん青石成形モノリスであった。

【0006】J. K. ホックムス(J. K. Hockmuth)は、きん青石モノリス体上に支持された白金とパラジウムとの配合よりなる触媒を使用するメタンの触媒部分酸化を報告している[「モノリス支持触媒上のメタンの接触部分酸化(Catalytic Partial Oxidation of Methane over a monolith Supported Catalyst)」, アプライドキャタリシス(Applied Catalysis) B: 環境(Environmental), 1(1992) 89-100]。

【0007】数多くの学実験が文献に報告されており、その実験において、触媒は触媒粒子の固定床のかたちで使用されている。すなわち、A. T. アシュクロフト(A. T. Aschcroft)等は、一連のルテニウム含有触媒の存在下、合成気体のためのメタンの部分酸化を開示している[「遷移金属触媒を用いた合成気体のためのメタンの選択的酸化>Selective oxidation of methane to synthesis gas using transition metal catalysts」、ネイチャ(Nature)、344巻、No. 6264、319~321頁、1990. 3. 22]。実験の目的は、部分酸化方法が穏やかな条件のもとかつ低い温度で実施できることを確立することであった。この目的のために、実験は40,000/hrの低い気体時間空間速度、1気圧の圧力および約775℃の温度で実施された。使用された触媒は、少量の粉末固体触媒からなっていた。

【0008】P. D. F. フェルノン等(P. D. F. Vernon et al.)はアルミナの上に支持されるかまたは混合酸化物先駆物質中に存在するかのいずれかの、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、イリジウムまたは白金からなる触媒が適用され一連の実験を開示している[「合成気体のためのメタンの部分酸化」(Partial Oxidation of methane to Synthesis Gas)、キャタリシスレターズ(Catalysis Letters) 6(1990) 181-186]。やはり、報告された実験は穏やかな操作条件のみ用い、そして固定床に保持されたペレット形態の少量の触媒を用いる接触部分酸化方法に限定されている。著者等は同じ実験を[「合成気体のためのメタンの部分酸化およびメタン変換のための酸化剤としての二酸化炭素(Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas, and Carbon Dioxide as an Oxidising Agent for Methane Conversion)」, キャタリシス トoday(Catalysis Today), 13(1992) 417-426]に報告している。

【0009】R. H. ジョーンズ等(R. H. Jones et al.)はユーロピウムイリジウム パイロクロール(黄緑石)Eu₂Ir₂O₇を用いたメタンの選択的部分酸化を報告している[「ユーロピウム イリデート、Eu₂Ir₂O₇上の合成気体のためのメタンの触媒変換(Catalytic Conversion of Methane to Synthesis Gas over Europium Iridate, Eu₂Ir₂O₇)」、キャタリシスレター(Catalysis Letter), 8(1991) 1

69-174]。反応は1気圧の圧力および873K (600℃)の温度の穏やかな条件で研究された。触媒は粉碎しそして続いて加圧してペレットを形成することによりつくられた。ペレット化された触媒は、多孔質シリカフリット (f r i t) に詰め込まれそして実験に直接用いられた。

【0010】米国特許第5, 149, 464号 (US-A-5, 149, 464) 明細書は、反応体気体混合物を約650℃～900℃の温度で、以下に一般的に記載されている固体触媒のいずれかと接触させることにより、メタンを一酸化炭素および水素に選択的に酸素添加する方法に関するものである。

a) 式 $M_x M'_y O_z$ の触媒、式中: MはMg、B、Al、Ln、Ga、Si、Ti、ZrおよびHfから選ばれた少なくとも一種の元素; Lnはランタンおよびランタニド系列の元素の少なくとも1員である; M' はd-ブロック (b l o c k) の遷移金属、そして比率 x/y および y/z および $(x+y)/z$ の各々は独立して0.1～8; または
b) d-ブロックの遷移金属の酸化物; または
c) 耐火性支持体上のd-ブロックの遷移金属; または
d) 反応の条件のもとでまたは非酸化性の条件のもとでa) またはb) を加熱することによって形成された触媒。

【0011】米国特許第5, 149, 464号明細書においては、d-ブロックの遷移金属は原子番号21～29、40～47および72～79を有する金属、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、テクネチウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、ハフニウム、タンタル、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金および金、から選択されるべきであると述べている。米国特許第5, 149, 464号明細書には、好ましい金属は元素の周期表のVIII族のもの、即ち鉄、オスミウム、コバルト、レニウム、イリジウム、パラジウム、白金、ニッケルおよびルテニウムであると述べられている。

【0012】米国特許第5, 149, 464号明細書に記載されている方法は、650℃～900℃の範囲の温度、好ましくは700℃～800℃の範囲の温度で実施されている。米国特許第5, 149, 464号明細書に記載されている実験の範囲では、VIII族の金属を含む種々の触媒が試験されており、ルテニウムオキシド、プラセオジム/ルテニウムオキシド、黄緑石、アルミナ上のルテニウム、アルミナ上のロジウム、アルミナ上のパラジウム、アルミナ上の白金、ニッケル/アルミニウムオキシド、ペロブスカイトおよびニッケルオキシドを含んでいる。

【0013】接触部分酸化方法において使用される触媒に関しての同様の一般的開示が国際特許出願公開第WO

92/11199号公報になされている。WO92/11199号公報は、アルミナ上に支持されたイリジウム、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、ニッケルおよび白金を含む触媒が適用されている実験を具体的に開示している。実験のすべては、1気圧の圧力、1050K (777℃)の温度および約20, 000/hrの気体時間空間速度である典型的条件をもった穏やか製造条件のもとで実施された。米国特許第5, 149, 464号明細書およびWO92/11199号公報の両方に記載された実験は、シリカウールの2つのプラグの間の反応管にバックすることにより、固定床配列に保持された固体粉末粒子の形態での触媒を使用している。商業的規模での連続運転が成功するためには、触媒部分酸化方法は高い気体時間空間速度で炭化水素供給原料の高い変換を達成できなければならない。さらに、一酸化炭素と水素の所望の生成物のための方法の選択性が高くなければならない。これらの要因はともに、建造するために経済的であつて運転するために経済的である製造装置を使用することによって満たされなくてはならない。この点で、触媒の固定床を用いる接触部分酸化方法の実施において重要な問題がある。その問題とは、固定床を用いるとき直面する圧力の低下によって商業運転で要求される高い気体空間速度のもとでのプロセス運転が妨げられるということである。欧州特許出願No. 92201879. 1 (EP92201879. 1) 明細書 (未公開) は触媒が高いくねり (t o r t u s o i t y) 即ち少なくとも1.1のくねりを有する固定床の形態で保持されている炭化水素の接触部分酸化方法を開示している。この方法において、変換および収量が商業的に許容できる割合を達成するためには、触媒の非常に浅い固定床のみが要求されることが発見された。固定床が非常に浅いもののみなので、床を通過する圧力低下は非常に低く、このことによって、非常に高い気体空間速度が適用可能になる。欧州特許出願No. 92201879. 1明細書は、触媒が粒子の形態でまたはセラミックフォームのようなモノリス構造として存在する固定床配列の使用を開示している。適当なセラミックフォームは、インチにつき30～150気孔 (c mにつき12～60気孔) 有するものとして記載されている。

40 【0014】

【発明が解決しようとする課題】驚いたことに、欧州特許出願No. 92201879. 1明細書に開示された接触部分酸化方法の挙動が、もしその方法が非常に特定された一組の基準に適合する固定床配列に保持された触媒を用いて実施されるならば、顕著に改善されることがここに発見された。特に、もし固定床配列が多数の気孔と高いひねりを兼ね備えるならば、その方法の選択性が顕著に改善されることが発見された。特に、もし固定配列が1.1より大きいひねりおよびc m²につき少なくとも750の気孔を有するならば選択性は顕著に改善さ

れることが発見された。さらに、これらの2つの基準に適合する固定配列の使用によって、一方で活性および選択性の高い水準を維持しながら、触媒に存在する触媒活性物質の量を減らすことが可能になることを発見した。

【0015】

【課題を解決するための手段】従って、本発明は炭化水素供給原料の接触部分酸化方法であって、炭化水素供給原料と酸素含有気体とからなる供給物と触媒とを反応区画において接触することからなり、該触媒が少なくとも

1. 1のくねりを有し、かつ平方センチメートルについて少なくとも750の気孔を有する固定配列中に該反応区画で保持されている、該接触部分酸化方法を提供する。

【0016】本発明の方法は、低沸点を有する如何なるガス状炭化水素または炭化水素供給原料から一酸化炭素と水素との混合物を製造するために使用し得る。炭化水素供給原料は、触媒と接触するときはガス状層にある。この方法は、特にメタン、天然ガス、随伴ガスまたは他の軽質炭化水素源の部分酸化に相当である。この点で、用語「軽質炭化水素 (light hydrocarbon)」は、1~5個の炭素原子を有する炭化水素を意味する。本方法は相当量の二酸化炭素を含む天然埋蔵メタンの変換に有利に適用し得る。供給原料は好ましくは少なくとも50容量%、さらに好ましくは少なくとも75容量%、特に少なくとも80容量%の量のメタンを含む。

【0017】炭化水素供給原料は酸素含有気体との混合物として触媒と接触される。空気は酸素含有気体として用いるのに適当である。しかしながら、酸素含有気体として実質的に純粋な酸素の使用は好ましい。この方法において、大量の不活性気体、例えば酸素含気体として空気を使用したときの窒素、の取り扱いの必要性が避けられる。供給原料は任意に蒸気を含み得る。

【0018】メタン含有供給原料および酸素含有気体は、0.3~0.8の範囲の、さらに好ましくは0.45~0.75の範囲の酸素対炭素の比率を与えるような量で混合される。酸素対炭素の比率とは、分子(O_2)の形における酸素対メタン含有供給原料に存在する炭素原子の比率を意味する。好ましくは、酸素対炭素の比率は0.45~0.7の範囲であり、化学量論の比率の範囲の酸素対炭素の比率0.5、即ち、0.45~0.65の範囲が特に好ましい。もし、蒸気が供給原料に存在するならば、蒸気対炭素比率は好ましくは約0.0~3.0、さらに好ましくは0.0~2.0の範囲である。メタン含有供給原料、酸素含有気体および、もしあるとするならば、蒸気は好ましくは触媒と接触する前によく混合される。

【0019】本発明の方法は如何なる適当な圧力で運転し得る。商業的運転のためには、高い圧力、即ち気圧より有意に高い圧力、は好ましくあり得る。本方法は15

0バールまでの範囲の圧力で実施され得る。好ましくは、本方法は2~125バール、特に2~100バールの範囲の圧力で実施される。

【0020】本方法は如何なる適当な温度で実施し得る。この方法において普及している高圧力の条件のもとでは、供給原料は好ましくは所望の程度の変換を得るために高い温度で触媒と接触させる。従って、炭化水素供給原料および酸素含有気体は好ましくは950℃より高い温度、さらに好ましくは950~1300℃の範囲の温度、特に1000~1200℃の範囲の温度で触媒と接触させる。炭化水素供給原料および酸素含有気体は好ましくは触媒と接触される前に予熱させる。

【0021】炭化水素供給原料と酸素含有気体は如何なる適当な空間速度で本法を実施する間に供給し得る。本発明の方法が非常に高い気体空間速度を達することができるとは有利である。従って、その運転のための典型的な空間速度(時間(hour)、触媒kgにつき気体標準lとして表わす)は20,000~100,000,000Nl/kg/hrの範囲、さらに好ましくは50,000~50,000,000Nl/kg/hrの範囲である。500,000~30,000,000Nl/kg/hrの範囲の空間速度は特に適当である。

【0022】炭化水素の接触部分酸化に使用するために適当な触媒組成物は当該技術分野において公知である。本発明の方法において用いられる好ましい触媒は、触媒活性成分として、元素の周期表VIII族から選ばれた金属を含む。本明細書において、元素の周期表とは、化学および物理学のCRCハンドブック(CRC Handbook of Chemistry and Physics)68版において公表されたCASバージョン(version)である。本方法において用いる好ましい触媒は、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウムおよび白金から選ばれた金属を含む。触媒活性金属としてルテニウム、ロジウムまたはイリジウムを含む触媒が本方法において用いる最も適当なものである。

【0023】触媒活性金属は最も適当には担体の上に支持される。適当な担体物質は当該技術分野においては公知であり、そしてシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニアおよびそれらの混合物のような耐火性酸化物を含む。混合耐火性酸化物、即ち少なくとも2種の陽イオン(cation)を含む耐火性酸化物、もまた触媒のための担体物質として使用され得る。触媒活性金属は当該技術分野において公知の技術によって耐火性酸化物担体の上に付着され得る。金属を担体の上に付着させるための最も適当な技術は含浸であり、含浸技術は典型的に担体物質と触媒活性金属の化合物の溶液とを接触させ、続いて生じた物質を乾燥および焼成することよりなる。

【0024】本発明の方法における使用において、触媒は固定配列の形態で保持される。固定配列は触媒粒子の

固定床よりなり得る。又は、固定配列はモノリス構造の形態で触媒を含み得る。固定配列は単一モノリス構造からなり得、または、多くの別々のモノリス構造を結合して固定配列を形成することからなり得る。最も好ましいモノリス構造はセラミックフォームからなる。本方法において用いる適当なセラミックフォームは商業的に入手できる。

【0025】前記したように、本発明の方法の本質的特徴は、触媒が高いくねりを有する固定配列に保持されることである。用語「くねり (tortuosity)」は当該分野においては共通の用語であり、固定触媒配列について言及するとき、気体が配列を通して流れることによってとる路の長さの該配列を通る最も短い直線路の長さに対する比率として定義することができる。従って、気体流の方向に構造を通して延びる数多くの直線、平行流路からなる先行技術に記載されたハネカムモノリス構造は1.0のくねりを有する。触媒粒子の固定床のくねりの典型的値は約1.5である。セラミックフォーム構造は1.5~4.0またはそれより高い程度のくねりを有するようにつくられ得る。一般に、本発明の方法において用いる触媒の固定配列のくねりは1.1~約10.0、さらに好ましくは約5.0までの範囲であるべきである。くねりの最も適当な範囲は1.3~4.0である。

【0026】さらに、本発明の方法の本質的な特徴は、触媒の固定配列が多数の気孔からなることである。この点で、用語「気孔 (pore)」は、触媒の2つの隣接した部分の間の、固定配列における間隔または隙間に対する一般的言及である。したがって、触媒粒子の固定床の場合、用語「気孔」は2つの隣接粒子の間の間隔を意味する。モノリス構造例えばセラミックフォームに言及するとき、用語「気孔」はセラミック構造の隣接した部分またはランドの間の開きまたは間隙を意味する。従って、本発明に関して言及された気孔は0.1mmの大きさのケタの名目直径を有することが理解されよう。これらは、例えば多孔質の耐火性酸化物から調製されたセラミックフォームまたは粒子が使用されたときの場合のように、触媒支持体物質それ自体において存在し得る気孔と対比されるべきである。固定配列は cm^3 につき少なくとも750の気孔を含む。好ましくは、固定配列は cm^3 につき約1000~約15000の気孔、さらに好ましくは cm^3 につき約1250~約10000の気孔、最も好ましくは cm^3 につき3600より多く約10000の気孔までを含む。

【0027】本発明の方法における触媒の固定配列は多孔質構造であることは明確であろう。固定配列は0.6~0.9の範囲の典型的気孔部分(void fraction)を有する。

【0028】炭化水素供給原料と酸素含有気体とのガス混合物は好ましくは触媒と断熱条件のもとで接触され

る。この特定の目的のために、用語「断熱 (adiabatic)」は、反応体のガス状の流出流における熱退去を除いて、反応区画からのすべての熱損失および放射が実質的に防げられる反応条件を意味する。

【0029】さらに、本発明は前記した方法によって製造されたすべての一酸化炭素または水素に関する。

【0030】本発明の方法によって製造された一酸化炭素と水素との混合物は、例えばフィシャートロプシュ (Fischer-Tropsch) 合成手段による炭化水素の合成においてまたは例えばメタノールのような酸素化物 (oxygenates) の合成において使用するのに特に適当である。一酸化炭素と水素との混合物のそのような生成物への変換方法は当該技術分野においては公知である。

【0031】本発明の方法は、さらに以下の実施例によって記載される。例1および2は本発明の方法の例であり、そして例3および4は比較の目的のためのみである。

【0032】

【実施例】

例 1

市販のジルコニアセラミックフォーム (ZrO_2 、 cm^3 につき1550気孔) が通常の含浸技術を用いてロジウムで含浸され、最終ロジウム含量5重量%が得られた。外装透明ポリカーボネート管の内部に同軸に取付けられた透明サファイア管を含む反応器がつけられた。前記したように調製されたロジウム含有触媒がサファイア管に充填され、そしてその管に保持され1.5と2.5との間のくねりおよび cm^3 につき1550の気孔を有する固定配列を形成した。メタンと酸素が触媒の固定床と接触するため反応器に導入される前に十分に混合された。メタンと酸素が酸素対炭素比率0.62を与えるのに十分な量存在した。ガス状供給原料混合物が一時間ごとの気体空間速度 (GHSV) 500, 000 $\text{Nl}/\text{kg}/\text{hr}$ (時間 (hour)、触媒 kg につき気体標準1) で、かつ3.3バール (bara) の圧力で反応器に供給された。触媒床の作業温度は光高温計で測定された。反応器を排出する気体混合物の組成がガスクロマトグラフィーによって測定された。一酸化炭素および水素に対する本方法の変換および選択性 (変換されたメタンに基づいて) が測定された。反応器の運転条件および実験の結果は以下の表に要約して示されている。

【0033】例 2

上記例1に記載された一般的手順が行なわれ、ロジウム含量0.5重量%を有する、ジルコニアセラミックフォーム触媒上ロジウムが調製されそして試験された。運転の条件および試験結果は以下の表に述べられている。

【0034】例 3

比較として、上記例1に記載された一般的手順が行なわれ、ロジウム添加5重量%を有する、ジルコニアセラミ

ックフォーム触媒上ロジウムが調製されそして試験された。出発物質として市販のジルコニアセラミックフォームが選ばれ、1.5～2.5のくねりおよび cm^2 につき約390の気孔を有する固定触媒配列が生成された。運転の条件および試験結果は以下の表に述べられている。

【0035】例 4

比較として、上記例1に記載された一般の手順が行なわれ、ロジウム添加1重量%を有する、ジルコニアセラミックフォーム触媒上ロジウムが調製されそして試験された。出発物質として市販のジルコニアセラミックフォームが選ばれ、1.5～2.5のくねりおよび cm^2 につき約390の気孔を有する固定触媒配列が生成された。運転の条件および試験結果は以下の表に述べられている。

例 No.	1	2	3	4
固定触媒配列				
くねり	1.5-2.5	1.5-2.5	1.5-2.5	1.5-2.5
cm^2 あたりの気孔	1550	1550	390	390
ロジウム (重量%)	5	0.5	5	1
運転条件				
温度 (°C)	1155	1070	1108	1150
圧力 (バール) (bara)	3.3	3.3	3.3	3.3
GHSV (1000 Nl/kg/hr)	500	500	400	400
酸素/炭素比率	0.62	0.62	0.62	0.62
CH_4 変換 (%)	96.7	97.5	87.3	83.6
CO 選択性 (%) ¹	90.9	91.8	92.2	92.2
H_2 選択性 (%) ²	90.0	90.1	81.8	78.3

1 CH_4 変換に基づく CO に対する選択性

※ ※ 2 CH_4 変換に基づく H_2 に対する選択性

フロントページの続き

(72)発明者 ルドヴィクス・レオナルドウス・ゲラルド
ウス・ヤコブス
オランダ国 1031 シー・エム アムステル
ルダム、バトホイスウエヒ 3
(72)発明者 ベーター・ウィリアム・レドノール
オランダ国 1031 シー・エム アムステ
ルダム、バトホイスウエヒ 3 ★

★ (72)発明者 アレックス・グスターフ・ゲオルグ・リマ
ヘル
オランダ国 1031 シー・エム アムステ
ルダム、バトホイスウエヒ 3
(72)発明者 ロナルド・ヤン・シヨーンベーク
オランダ国 1031 シー・エム アムステ
ルダム、バトホイスウエヒ 3
(72)発明者 コエルト・アレクサンダー・ヴオンケマン
オランダ国 1031 シー・エム アムステ
ルダム、バトホイスウエヒ 3

* 【0036】表から解るように、本発明の方法は、例1および2に示されているように、実施挙動および運転コストの点で顕著な利益を提供する。特に、例1および2の方法が、比較の例、例3および4、と比較したとき、メタン変換の顕著な高い水準を与えることが解かる。さらに、本発明の方法が比較の方法より非常に改善された水素選択性を生じることが明確である。加えて、本発明の固定配列が用いられたとき、触媒に用いられる触媒活性成分、この場合ロジウム、の量を本方法の変換および収量に不利に影響することなく顕著に減らし得ることが解る。比較例、例3および4から、ロジウム含量の減少によって、その方法の水素への合計メタン変換および選択性両者において顕著な減少が生じることが解る。

【0037】

【表1】